

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-233026

(43)Date of publication of application : 17.10.1986

(51)Int.Cl.

C08J 9/26

B01D 13/04

(21)Application number : 60-073471

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.04.1985

(72)Inventor : MIURA MORIKAZU

MUTO YOSHIHIKO

(54) PRODUCTION OF POROUS FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a porous film, having improved heat resistance without deterioration in performance at high temperatures, and suitable for microfilters, etc., by incorporating a crystalline thermoplastic resin with inorganic fine powder, etc., melt molding the resultant mixture, annealing the molded film while heating, and extracting the inorganic fine powder.

CONSTITUTION: (A) A crystalline thermoplastic resin, e.g. ethylene-tetrafluoroethylene copolymer, is melt incorporated with (B) inorganic fine powder having preferably 50W500m²/g specific surface area and 0.005W0.5μ average primary particle diameter, e.g. fine powdery silicic acid, and (C) a plasticizer in a preferred proportion of 15W40vol% component (A), 10W20vol% component (B) and 50W70vol% component (C) and the resultant mixture is then molded into for example hollow fibers, etc. The component (C) is then extracted and the above-mentioned molded article is annealed preferably at the melting point of the component (A) with the melting point -100°C. The component (B) is further extracted to afford the aimed porous film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-233026

⑤ Int. Cl.⁴C 08 J 9/26
B 01 D 13/04

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

8517-4F
C-8314-4D

③ 公開 昭和61年(1986)10月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 多孔膜の製造方法

② 特 願 昭60-73471

② 出 願 昭60(1985)4月9日

⑦ 発 明 者 三 浦 司 和 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑦ 発 明 者 武 藤 善 比 古 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑦ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

多孔膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

結晶性熱可塑性樹脂と無機微粉体および可塑剤の混合物を熔融成形し、可塑剤を抽出した後、加熱アニール処理を行い、さらに無機微粉体を抽出することを特徴とする多孔膜の製造方法

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、耐熱性にすぐれた多孔膜、特にミクロフィルター用途に適した多孔膜の製造方法に関するものである。

<従来の技術>

有機高分子多孔体の製法としては焼結法、不織布法、延伸法、相分離法、抽出法等が知られているが、均一な孔を有し、かつ高い透過性をもつ多孔膜の製法としては相分離法、抽出法によるものがすぐれている。

このようなすぐれた多孔膜の製法の1つとして

熱可塑性樹脂と無機微粉体および可塑剤を熔融混合し成形した後、可塑剤を抽出、さらに無機微粉体を抽出することにより多孔膜を得る方法が知られている(特開昭54-52167号公報、特開昭54-79011号公報、特開昭58-179297号公報など)。

<本発明が解決しようとする問題点>

多孔膜をモジュール化するさいに高温下にさらされたり、また高温下での熱時劣過を行う場合、多孔膜の孔径変化および透過性の低下が認められることが多く問題となつている。

このような問題を解決するため、結晶性熱可塑性樹脂のみよりなる膜をあらかじめ加熱条件下でアニール処理を行うことが考えられるが、アニール処理による膜性能の変化を調整するための、膜(特に厚み方向)の収縮、変形等を拘束する手段はなく、そのため所望とする性能を有する膜を再現性よく得ることは困難であつた。

<問題点を解決するための手段>

本発明者らは、多孔膜の高温時の性能低下の原

因として、多孔膜を構成する結晶性熱可塑性樹脂内部に多孔膜成形加工時に生じる「ひずみ」が存在し、熱時にその「ひずみ」の解消がおこることが主たる要因であると考え、その「ひずみ」を最小限におさえ、高温下での性能低下の少ない多孔膜の製法を鋭意検討した結果、通常、上記のような「ひずみ」を解消するには加熱条件下でのアニール処理が行われるが、結晶性熱可塑性樹脂のみよりなる多孔膜に対しアニール処理を行った場合、物性は大きく変化する。また、膜の各部位において均一に物性が変化するわけではなく、得られた膜は不均一となり、また、再現性を得られない場合が多い。このような不均一な物性変化をおこさない様、何らかの方法で膜形状を拘束してやればよいわけであるが、一般に、外部より膜を拘束することは難しく、たとえ平膜であつても縦横方向の拘束は可能であるが、膜の厚み方向の拘束は困難である。まして、中空糸状多孔膜においては長さ方向以外の拘束は難しく、アニール処理を施し均一な膜を得ることは難しい。

ロエチレンーヘキサフルオロプロペン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリフッ化ビニリデン等の結晶性熱可塑性フッ素樹脂が挙げられる。耐熱性、耐薬品性、熱時クリープ、強度等にすぐれ、かつアニール効果の大きい点よりエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体およびポリクロロトリフルオロエチレンが特に好ましい。

本発明に用いられる無機微粉体は、耐熱性有機液状体を保持し担体としての機能を持つものである。すなわち熔融成形時に耐熱性有機液状体の遊離を防止し、成形を容易にするものであり、さらに抽出されて空孔を形成する働きをもつものである。そしてこの無機微粉体は比表面積 $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ かつ平均一次粒子径が $0.005 \sim 0.5 \mu$ の範囲にある微小粒子または多孔性粒子である。さらに無機微粉体は耐熱性有機液状体を少なくとも $\%$ 容量、好ましくは 3 倍容量以上を吸収できるものであることが好ましい。

本発明に用いられる無機微粉体の例としては微

本発明者らは、無機微粉体を充填した状態の多孔膜をアニール処理することにより、無機微粉体自体が内部より多孔膜の形状を拘束し、その結果、均一な膜が再現性よく得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は結晶性熱可塑性樹脂と無機微粉体および可塑剤の混合物を熔融成形し、可塑剤のみを抽出した段階で加熱アニール処理を行い樹脂内「ひずみ」を解消した後、無機微粉体を抽出することを特徴とする多孔膜の製造方法である。

本発明における結晶性熱可塑性樹脂としては、基本的には膜化可能な樹脂であればいずれでもよいが、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリー α -メチルペンテンーノおよびこれらの混合物、またはエチレン、プロピレン、ブテン、 α -メチルペンテンーノ、ヘキセンの2種類以上の共重合体等のポリオレフィン、また、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオ

粉珪酸、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、酸化マグネシウム、アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、珪藻土等が挙げられる。これらのうち微粉珪酸が特に有効である。

本発明に用いられる可塑剤は、成形物中より抽出され、成形物に多孔性を賦与するためのものである。可塑剤は少なくとも 1 気圧での沸点が、成形温度以上であり、かつ成形温度で液体であり、ポリマーに実質的に不活性であることが必要である。たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンに好適なものとしては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ- $(2$ -エチルヘキシル)等のフタル酸誘導体；セバシン酸ジ- $(2$ -エチルヘキシル)等のセバシン酸誘導体；アジピン酸ジ- $(2$ -エチルヘキシル)等のアジピン酸誘導体；トリメリット酸トリ- $(2$ -エチルヘキシル)等のトリメリット酸誘導体やこれら2種以上の混合系等が挙げられる。また、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体やポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素系熱可塑性樹脂に好適なも

のとしては、クロトリフルオロエチレンオリゴマー、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドオリゴマー、ヘキサフルオロエチレンオリゴマー等のフッ素系オリゴマー；フッ素系シリコンオイルあるいはこれら2種以上の混合系、またはこれらとジメチル系シリコンオイル、フェニルメチル系シリコンオイル等のシリコンオイル；フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジノニル、フタル酸ジウレデシル等の低揮発性フタル酸誘導体；トリメリット酸トリ(2-エチルヘキシル)等の低揮発性トリメリット酸誘導体などとの混合系等が挙げられる。

本発明の製造方法においては、まず結晶性熱可塑性樹脂、無機微粉体および可塑剤の3種を混合する。それぞれの組成比は、結晶性熱可塑性樹脂10～60容量％、好ましくは15～40容量％、無機微粉体7～42容量％、好ましくは10～20容量％、可塑剤30～75容量％、好ましくは50～70容量％である。

結晶性熱可塑性樹脂が10容量％未満では、樹

ことが好ましい。

得られた混合物は、押出機等を用い熔融混練成形される。この場合、混合物を直接、混練成形することも可能であるが、一度熔融混練を行いペレット化した後成形する方が好ましい。

このようにして得られた3成分混合成形物より、可塑剤の抽出を行う。抽出溶剤としては、可塑剤を溶解しうるものであり、かつ、使用する結晶性熱可塑性樹脂および無機微粉体を抽出条件下にて、実質的に溶解、変性させるものであつてはならない。

次に、可塑剤抽出が終了し、結晶性熱可塑性樹脂と無機微粉体よりなる成形品に、加熱アニール処理を行う。アニール処理温度としては、原理的には結晶性熱可塑性樹脂のガラス転移点以上の温度であればよいが、アニール処理にかかる時間等、生産性を考え、結晶性熱可塑性樹脂の融点から、融点マイナス100℃の範囲であることが好ましい。また、予想される使用温度(組立て工程等での加熱条件を含む)より高い温度で処理する方が、

脂が少なすぎるため得られる多孔膜の強度は小さく、また成形性も悪い。一方、60容量％を超えると気孔率の大きな多孔膜は得られず、透過性が低くなるため好ましくない。無機微粉体が7容量％未満では有効な多孔膜を作るのに必要な可塑剤を吸着することができず、成形が困難となり、42容量％を超えると熔融時の流動性は悪く、かつ得られる成形品は随く実用に供することが出来ない。可塑剤が30容量％未満では、可塑剤の変孔形成に対する寄与率が低下し、得られる多孔膜の気孔率は小さく、実質的に多孔膜として有効なものは得られず、75容量％をこえると成形が困難となり、また、機械的強度も低く、多孔膜として好ましいものは得られない。

これら3成分の混合は、ヘンレエルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー等の混合機を用いた通常の混合法で行なわれる。三成分の混合順については特に規定はないが、まず無機微粉体と可塑剤を混合し、無機微粉体に可塑剤を吸着させた後、結晶性熱可塑性樹脂を加え、再混合する

より効果的であり、好ましい。処理時間は、処理温度との兼ね合いとなるが、通常、数分から数日の範囲である。

アニール処理後、無機微粉体は抽出されるが、抽出に用いられる薬品は、抽出条件下にて、使用する結晶性熱可塑性樹脂を実質的に溶解、変性することなく、無機微粉体を溶解するものであれば、特に限定されるものではない。

<作用>

上記のようにして、アニール処理を施す工程を含む製造方法により得られた膜は、アニール工程を含まない製造方法により得られた膜と比較して、熱時における膜物性の変化は著しく小さくなる。

<実施例>

以下、本発明を明らかにするために実施例を示すが、本発明はこれらの実施例によつて限定されるものではない。

尚、本発明に示されている諸物性は、次の測定方法によつた。

<組成比(容量%)>

各組成の添加重量を真比重にて除した値から算出。

<気孔率(%)>

$$\text{気孔率} = (\text{空孔容積} / \text{多孔膜容積}) \times 100$$

$$\text{空孔容積} = \text{含水重量} - \text{絶乾重量}$$

<最大孔径(μ)> (バブルポイント法)

ASTM J316-70 および E 128-61 により測定。

<透水量($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ at 25°C)>

25°C、差圧 $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$ にて測定。

<平均孔径(μ)>

水銀圧入法ポロシメーターにて測定。

実施例 1

微粉珪酸〔アエロジル R-972 (商品名)〕
1.1% 容量%、クロロトリフルオロエチレンオリ
ゴマー〔ダイフロイル #20 (商品名)〕49.8
容量%、シリコンオイル〔KF 96-350 (商
品名)〕1.24% をヘンシェルミキサーで混合し、
これにエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体

(μ)、透水量 $1300 (\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ at 25°C)、
気孔率 61%、平均孔径 $0.23 (\mu)$ であり、それ
ぞれの物性に対する変化率は、最大孔径 0%、
透水量 9% 減、気孔率 2% 減、平均孔径 0% であ
った。

比較例 1

実施例 1 において、200°C、1 時間のアニール
処理することを除き、他は同様にして中空糸状
の多孔膜を得た。

得られた多孔膜の膜物性は、最大孔径 $0.36 (\mu)$ 、
透水量 $1100 (\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ at 25°C)
気孔率 61%、平均孔径 0.23μ であつた。

次いで、この膜を 180°C の雰囲気下 4 時間放
置した後に、物性評価を行つたところ、最大孔径
 $0.29 (\mu)$ 、透水量 $560 (\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ at 25°C)
気孔率 55%、平均孔径 $0.20 (\mu)$ であり、それ
ぞれの物性に対する変化率は、最大孔径
19% 減、透水量 49% 減、気孔率 10% 減、平
均孔径 13% 減であつた。実施例 1 の場合と比較
して著しく大きい。

〔アフロネ COP Z-8820 (商品名)〕26.7
容量% を添加し、再度ヘンシェルミキサーにて混
合した。

得られた混合物を 30 mmφ 二軸押出機で混合し、
ペレットとした後、30 mmφ 二軸押出機に中空状
紡口を取り付けた中空糸製造装置にて中空糸状に
成形した。成形された中空糸より、1,1,1-トリク
ロロエタンを用いて、シリコンオイル、クロロ
トリフルオロエチレンオリゴマーを抽出し、乾燥
した。

微粉珪酸とエチレンーテトラフルオロエチレン
共重合体よりなる中空糸に、200°C にて 1 時間
のアニール処理を施した。その後、水酸化ナトリ
ウム水溶液を用いて微粉珪酸を抽出、水洗、乾燥
して中空糸状の多孔膜を得た。

得られた多孔膜の膜物性は、最大孔径 $0.36 (\mu)$ 、
透水量 $1430 (\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ at 25°C)、
気孔率 62%、平均孔径 $0.23 (\mu)$ であつた。

この膜を 180°C の雰囲気にて 4 時間放置した後
に、物性評価を行つたところ、最大孔径 0.36

実施例 2

微粉珪酸〔アエロジル R-972 (商品名)〕
13.3 容量%、クロロトリフルオロエチレンオリ
ゴマー〔ダイフロイル #100 (商品名)〕
60.0 容量% をヘンシェルミキサーで混合し、こ
れにエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体
〔アフロネ COP Z-8820 (商品名)〕26.7
容量% を添加し、再度ヘンシェルミキサーにて混
合した。

得られた混合物を 30 mmφ 二軸押出機で混合し、
ペレットとした後、30 mmφ 二軸押出機に中空状
紡口を取り付けた中空糸製造装置にて中空糸状に
成形した。成形された中空糸より、1,1,2-トリク
ロロトリフルオロエタンを用いて、クロロトリフ
ルオロエチレンオリゴマーを抽出し、乾燥した。

微粉珪酸とエチレンーテトラフルオロエチレン
共重合体よりなる中空糸に、200°C にて 1 時間
のアニール処理を施し、その後、水酸化ナトリウ
ム水溶液を用いて微粉珪酸を抽出、水洗、乾燥し
て中空糸状の多孔膜を得た。

得られた多孔膜の膜物性は、最大孔径 $0.31(\mu)$ 、透水量 $1720(\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm at } 25^\circ\text{C})$ 、気孔率 68% 、平均孔径 $0.20(\mu)$ であつた。

この膜を 180°C の雰囲気 4 時間放置した後に、物性評価を行つたところ、最大孔径 $0.31(\mu)$ 、透水量 $1600(\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm at } 25^\circ\text{C})$ 、気孔率 66% 、平均孔径 $0.20(\mu)$ であり、それぞれもとの物性に対する変化率は、最大孔径 0% 、透水量 7% 減、気孔率 3% 減、平均孔径 0% であつた。

比較例2

実施例2において、 200°C 、 1 時間のアニール処理することを除き、他は同様にして中空糸状の多孔膜を得た。

得られた多孔膜の膜物性は、最大孔径 $0.31(\mu)$ 、透水量 $1580(\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm at } 25^\circ\text{C})$ 、気孔率 67% 、平均孔径 $0.20(\mu)$ であつた。

この膜を 180°C の雰囲気 4 時間放置した後に、物性評価を行つたところ、最大孔径 $0.26(\mu)$ 、透水量 $830(\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm at } 25^\circ\text{C})$ 、気

トリフルオロエチレンオリゴマーを抽出し、乾燥した。

微粉珪酸とポリクロロトリフルオロエチレンよりなる中空糸に、 200°C にて 1 時間のアニール処理を施した。その後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて微粉珪酸を抽出、水洗、乾燥して中空糸状の多孔膜を得た。

得られた多孔膜の膜物性は、最大孔径 $0.42(\mu)$ 、透水量 $1090(\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm at } 25^\circ\text{C})$ 、気孔率 55% 、平均孔径 $0.22(\mu)$ であつた。

この膜を 180°C の雰囲気 1 時間放置した後に、物性評価を行つたところ、最大孔径 $0.39(\mu)$ 、透水量 $860(\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm at } 25^\circ\text{C})$ 、気孔率 50% 、平均孔径 $0.20(\mu)$ であり、それぞれもとの物性に対する変化率は、最大孔径 7% 減、透水量 21% 減、気孔率 9% 減、平均孔径 9% 減であつた。

比較例3

実施例3において、 200°C 、 1 時間のアニール処理することを除き、他は同様にして中空糸状

の多孔膜を得た。得られた多孔膜の膜物性は、最大孔径 $0.18(\mu)$ であり、それぞれもとの物性に対する変化率は、最大孔径 16% 減、透水量 47% 減、気孔率 13% 減、平均孔径 10% 減であつた。実施例2の場合と比較して変化は著しく大きい。

実施例3

微粉珪酸〔アエロシル R-972(商品名)〕 1.1 容量 $\%$ 、クロロトリフルオロエチレンオリゴマー〔ダイフロイル #20(商品名)〕 46.7 容量 $\%$ 、シリコンオイル〔KF96-350(商品名)〕 5.6 容量 $\%$ をヘンシエルミキサーで混合し、これにポリクロロトリフルオロエチレン〔ダイフロン M-300(商品名)〕 26.7 容量 $\%$ を添加し、再度ヘンシエルミキサーにて混合した。

得られた混合物を 30mm 二軸押出機で混合し、ペレットとした後、 30mm 二軸押出機に中空状紡口を取り付けた中空糸製造装置にて中空糸状に成形した。成形された中空糸より 1.1 ノトリクロロエタンを用いて、シリコンオイル、クロロ

の多孔膜を得た。

得られた多孔膜の膜物性は、最大孔径 $0.32(\mu)$ 、透水量 $570(\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm at } 25^\circ\text{C})$ 、気孔率 52% 、平均孔径 $0.18(\mu)$ であつた。

この膜を 180°C の雰囲気 1 時間放置した後に、物性評価を行つたところ、最大孔径 $0.26(\mu)$ 、透水量 $140(\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm at } 25^\circ\text{C})$ 、気孔率 32% 、平均孔径 $0.15(\mu)$ であり、それぞれもとの物性に対する変化率は、最大孔径 19% 減、透水量 75% 減、気孔率 38% 減、平均孔径 17% 減であつた。実施例3の場合と比較して変化は著しく大きい。

<発明の効果>

従来、多孔膜自体を構成する結晶性熱可塑性樹脂としては使用耐熱温度が高いにもかかわらず、多孔膜としては高温下に物性変化が生じ、使用に適さない場合が多くあつたが、本発明により、高温下で使用しても膜物性変化の少ない多孔膜を安定供給することが可能となつた。

特許出願人 旭化成工業株式会社